

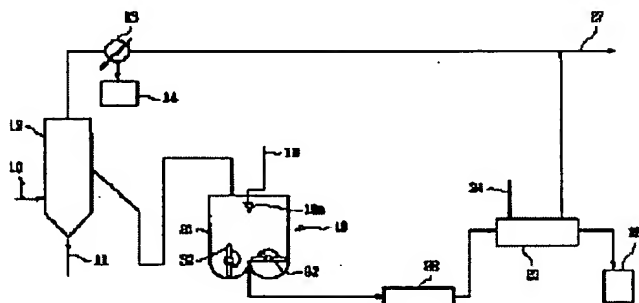
# METHOD FOR CONVERTING URANIUM HEXAFLUORIDE INTO URANIUM DIOXIDE

## Laid-open

publication no. JP8231227  
Publication date: 1996-09-10  
Inventor: TANAKA AKIRA; HASEGAWA SHINICHI; HASHIMOTO TOMOHIKO  
Applicant: MITSUBISHI MATERIALS CORP  
Classification:  
- international: C01G43/025; G21C3/62; C01G43/00; G21C3/42; (IPC1-7): C01G43/025; G21C3/62  
- european:  
Application number: JP19950038605 19950227  
Priority number(s): JP19950038605 19950227

## Abstract of JP8231227

**PURPOSE:** To obtain powdery  $\text{UO}_2$  which has excellent formability, superior sintering properties and large crystal grain size and is appropriately used for producing  $\text{UO}_2$  pellets by allowing gaseous  $\text{UF}_6$  and steam to react with each other to form  $\text{UO}_2 \cdot \text{F}_2$  particles, mixing the formed particles with an ammonium salt aq. solution while spraying the particles with the solution to form particulate ammonium uranate, and then, calcining and reducing the uranate. **CONSTITUTION:** In this method, gaseous  $\text{UF}_6$  and steam are introduced into a fluidized bed reactor 12 respectively through an introducing pipe 10 and an introducing pipe 1 to form  $\text{UO}_2 \cdot \text{F}_2$  particles. At this time, the operating temp. of the reactor 12 is preferably 200 to 500 deg.C and gaseous  $\text{HF}$  produced as a byproduct is formed into an  $\text{HF}$  aq. solution with a condenser 13 and recovered as the  $\text{HF}$  aq. solution in a reservoir 14. The formed  $\text{UO}_2 \cdot \text{F}_2$  particles overflow the reactor 12 and are introduced into a kneader 18, and also, an ammonium salt aq. solution is introduced in an atomized state into the kneader 18 through an introducing pipe 19 to form particulate ammonium uranate. Then, the formed ammonium uranate is transferred through a dryer 22 to a calcination/reduction device 23, and there, allowed to react with a gaseous mixture of  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  and steam, introduced through an introducing pipe 24 to the device 23, to form powdery  $\text{UO}_2$  and the formed objective  $\text{UO}_2$  is received in a reservoir 26.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231227

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 43/025			C 0 1 G 43/025	Z
G 2 1 C 3/62			G 2 1 C 3/62	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-38605

(22) 出願日 平成7年(1995)2月27日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 田中 皓

茨城県那珂郡那珂町大字向山字六人頭1002

番地の14 三菱マテリアル株式会社那珂エ  
ネルギー研究所内

(72) 発明者 長谷川 伸一

茨城県那珂郡那珂町大字向山字六人頭1002

番地の14 三菱マテリアル株式会社那珂エ  
ネルギー研究所内

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

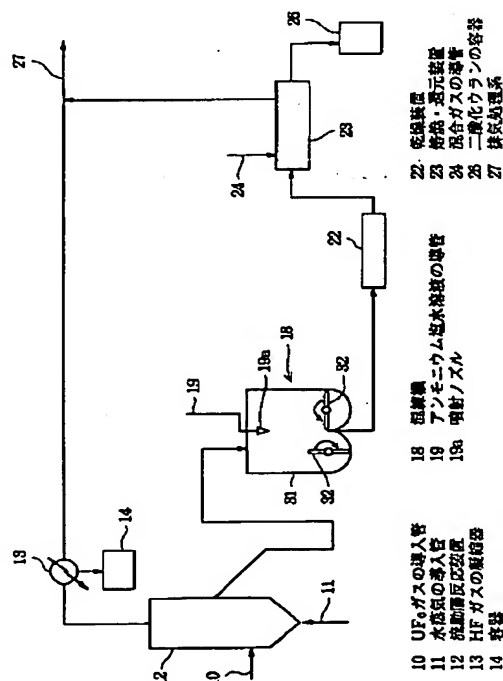
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法

(57) 【要約】

【目的】 成形性及び焼結特性に優れ、かつ結晶粒径の大きなペレットの製造に適した $UO_2$ 粉末を廃液を実質的に生じることなく得る。

【構成】  $UF_6$ ガスと水蒸気とを反応させて $UO_2F_2$ 粒子を生成し、この $UO_2F_2$ 粒子が粒子形状を損なわない程度に $UO_2F_2$ 粒子にアンモニウム塩水溶液を噴霧しながら混合することにより粒子状のウラン酸アンモニウム塩を生成させ、生成したウラン酸アンモニウム塩の粒子を焙焼・還元して $UO_2$ 粉末を生成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $UF_6$  ガスと水蒸気とを反応させて  $UO_2F_2$  粒子を生成する工程と、

前記  $UO_2F_2$  粒子が粒子形状を損なわない程度に前記  $UO_2F_2$  粒子にアンモニウム塩水溶液を噴霧しながら混合することにより前記  $UO_2F_2$  粒子と前記アンモニウム塩水溶液とを反応させて粒子状のウラン酸アンモニウム塩を生成する工程と、

前記ウラン酸アンモニウム塩の粒子を焙焼・還元して  $UO_2$  粉末を生成する工程とを含む六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法。

【請求項2】 アンモニウム塩が炭酸アンモニウム及び有機酸のアンモニウム塩のいずれか又は双方である請求項1記載の六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法。

【請求項3】 有機酸のアンモニウム塩が酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム又はコハク酸アンモニウムのいずれかである請求項2記載の六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法。

【請求項4】 ウラン酸アンモニウム塩が炭酸ウラニルアンモニウム、酢酸ウラニルアンモニウム、シュウ酸ウラニルアンモニウム及びコハク酸ウラニルアンモニウムからなる群から選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項1ないし3記載の六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、原子炉燃料の製造に適した二酸化ウラン ( $UO_2$ ) を六フッ化ウラン ( $UF_6$ ) の変換により製造する方法に関する。更に詳しくは結晶粒径の大きな核燃料ペレットを製造するに適した六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種の二酸化ウランの製造方法として、湿式法と乾式法が知られており、湿式法の中ではADU (重ウラン酸アンモニウム) 法が最も多く用いられている。ADU法は、 $UF_6$  ガスを気液反応で加水分解してウラニルイオン含有液とし、この含有液にアンモニア水溶液を添加して重ウラン酸アンモニウムを沈殿させ、これを濾過し、乾燥し、焙焼・還元して二酸化ウラン粉末を得る方法である。しかしこの方法では、アンモニア水が目的とする中間生成物であるADUの沈殿反応の他に、上記加水分解において副生するHFとも反応するために、本来目的とする量より過剰のアンモニア水を必要とし、かつ上記アンモニアの添加によって  $NH_4F$  が副生し、これが上記濾過工程で濾液中に移行する等の問題点がある。

【0003】 これらの問題点を解決する方法として特開昭62-197318号公報による二酸化ウランを製造

する方法が提案されている。この方法は  $UF_6$  ガスと水蒸気の気相反応により  $UO_2F_2$  粒子とHFガスに分離し、この  $UO_2F_2$  粒子を水に溶解して  $UO_2F_2$  水溶液を生成させ、これにアンモニア水溶液を添加して重ウラン酸アンモニウムを沈殿させ、これを濾過し、乾燥させ、乾燥した重ウラン酸アンモニウムを焙焼・還元して  $UO_2$  粉末を得ることを特徴とする。一方、近年の原子力発電における技術革新の試みのひとつとして、原子炉燃料をより長期間使用する、いわゆる高燃焼度化の計画が検討されている。この高燃焼度化に伴って燃料からの核分裂生成ガス (FPガス) の放出が増大し、これによる燃料棒内の内圧上昇及びペレット-被覆管ギャップの熱伝導度の低下が起り、燃料の健全性が低下する可能性があるため、高燃焼度化を実現するにはFPガスのペレット外への放出を低減することが必要である。このFPガスの保持効果を高めるためには、ペレットの結晶粒径を大きくするのが有効であることが判っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記特開昭62-197318号公報に示される方法では従来のADU法に比べてアンモニア水の使用量及び副生  $NH_4F$  の発生量を減少させることは可能であるが、得られる  $UO_2$  粉末のハンドリング性 (成形性) が不十分であり、沈殿後の重ウラン酸アンモニウムの濾過が必要になり、必然的にプロセス廃液が発生する等の問題点が残されている。本発明の目的は、ハンドリング性及び焼結特性に優れ、かつ結晶粒径の大きな核燃料ペレットの製造に適した  $UO_2$  粉末を得ることができる六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法を提供することにある。本発明の別の目的は、濾過による分離工程を必要とせず、従って廃液が実質的に発生しない六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法は  $UF_6$  ガスと水蒸気とを反応させて  $UO_2F_2$  粒子を生成する工程と、この  $UO_2F_2$  粒子が粒子形状を損なわない程度に  $UO_2F_2$  粒子にアンモニウム塩水溶液を噴霧しながら混合することにより  $UO_2F_2$  粒子とアンモニウム塩水溶液とを反応させて粒子状のウラン酸アンモニウム塩を生成する工程と、このウラン酸アンモニウム塩の粒子を焙焼・還元して  $UO_2$  粉末を生成する工程とを含むことを特徴とする。本発明において、好ましく使用されるアンモニウム塩の具体例としては炭酸アンモニウム及び有機酸のアンモニウム塩のいずれか又は双方を含む。有機酸のアンモニウム塩としては酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム又はコハク酸アンモニウムを挙げることができる。

【0006】 従って、生成するウラン酸アンモニウム塩は好ましくは炭酸ウラニルアンモニウム、酢酸ウラニル

アンモニウム、シュウ酸ウラニルアンモニウム及びコハク酸ウラニルアンモニウムからなる群から選ばれた1種又は2種以上の化合物である。

【0007】次に本発明の六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法を図1に示す装置に基づいて説明する。図1に示すように、UF<sub>6</sub>ガスは導入管10を通じて、また水蒸気は導入管1を通じてそれぞれ流動層反応装置12内に導入され、この内部で反応してUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子を生成する。流動層反応装置12の好ましい操作温度は200～500℃である。流動層反応装置12で副生するHFガスは凝縮器13によってHF水溶液として回収され、容器14に受けられる。

【0008】生成したUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子は流動層反応装置12の流動層からオーバーフローして排出され、混練機18に導入される。混練機18にはアンモニウム塩水溶液を噴霧状態で導入する導管19が配管され、導管19の先端には噴霧ノズル19aが設けられる。混練機18内において、噴霧ノズル19aからアンモニウム塩水溶液をUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子が粒子形状を損なわない程度に噴霧しながらUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子と混合する。この噴霧と混合により反応が起こり、粒子状のウラン酸アンモニウム塩が生成される。生成したウラン酸アンモニウム塩の粒子は乾燥装置22に送られて乾燥される。乾燥されたウラン酸アンモニウム塩は焙焼・還元装置23に送られ、導管24より導入される水素ガス、窒素ガス及び水蒸気よりなる混合ガスと反応して、焙焼・還元され、UO<sub>2</sub>粉末を生成し、製品の二酸化ウランとして容器26に受容される。なお27は排気処理系である。

【0009】混練機18の好ましい一態様を図2及び図3に基づいて説明する。図2及び図3に示すように、混練機18の本体を構成する上部が開放した収納槽31内\*

流動層反応装置12の操作温度	: 270℃
UF <sub>6</sub> ガスの供給速度	: 243g/分
水蒸気供給速度	: 72g/分
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 粒子の生成速度	: 203g/分
アンモニウム塩	: 炭酸アンモニウム
アンモニウム塩水溶液の濃度	: 10%
UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 粒子に対するアンモニウム塩水溶液の噴霧混合比(NH <sub>3</sub> /Uモル比)	: 3
ウラン酸アンモニウム塩	: 炭酸ウラニルアンモニウム
ブレード32の回転速度	: 10rpm
焙焼・還元装置23の操作温度	: 700℃
水素ガス及び水蒸気よりなる混合ガスの混合比(容量)	: H <sub>2</sub> /水蒸気=1/1

<実施例2>アンモニウム塩として炭酸アンモニウムの代わりに酢酸アンモニウムを用いた以外は実施例1と実質的に同じ操作を繰返してUO<sub>2</sub>粉末を製造した。

【0013】<比較例>前記実施例ではUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子を混練機18に導入し、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子が粒子形状を損なわない程度にUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子に導管19の噴霧ノズル19a

\*には互いに逆方向に回転する一対のブレード32、32が収納されている。これらのブレード32の回転軸32aは収納槽31の外側に設けられた一対の駆動ギヤ33、34に接続される。一方の駆動ギヤ33の軸33aは図示しないモータに接続される。また収納槽31の上方にはアンモニウム塩水溶液の導管19が配管され、その先端にはアンモニウム塩水溶液を収納槽31内のUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子に噴霧する噴霧ノズル19aが設けられる。

【0010】このように構成された混練機18を使用して粒子状のウラン酸アンモニウム塩を生成するには、先ず流動層反応装置12から排出されたUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子を所定量秤量して収納槽31に投入する。次いでブレード32、32を回転させながらアンモニウム塩水溶液を噴霧ノズル19aから少量ずつUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子が粒子形状を損なわないように噴霧しながら混合すると、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子とアンモニウム塩水溶液が反応して粒子状のウラン酸アンモニウム塩が生成する。ウラン酸アンモニウム塩が生成されると、図3の二点鎖線に示す位置まで収納槽31が支点31aを中心に回転して生成物は取出される。

【0011】

【作用】UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子とアンモニウム塩水溶液との反応によって生成した粒子状のウラン酸アンモニウム塩は流動性が良好であるため、このウラン酸アンモニウム塩を焙焼・還元すると、ハンドリング性及び焼結特性に優れたUO<sub>2</sub>粉末が得られる。

【0012】

【実施例】次に本発明の具体的な態様を示すために、本発明の実施例を図1～図3の装置に基づいて説明する。

<実施例1>上述のように構成された図1～図3の装置を下記の操作条件で操作してUO<sub>2</sub>粉末を製造した。

からアンモニウム塩水溶液を噴霧しながら混合して粒子状のウラン酸アンモニウム塩を生成した。これに対し、この比較例ではその代わりに、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子を水に溶解してUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>水溶液を生成させ、これにアンモニア水溶液を添加して重ウラン酸アンモニウム(ADU)を沈殿させ、これを濾過し、乾燥装置22を経由して焙焼・還

元装置23に移送し、ここで焙焼・還元した以外は実施例1と実質的に同じ操作を繰返してUO<sub>2</sub>粉末を製造した。

【0014】＜評価＞実施例1、実施例2及び比較例から製造したUO<sub>2</sub>粉末の代表的物性及びこれらのUO<sub>2</sub>粉末\*

\* 末から同一条件でペレットを製造したときのペレットの結晶粒径を表1に示す。

【0015】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例
粉末のかき密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.0	2.2	1.4
粉末の比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	10.1	9.8	9.5
UO <sub>2</sub> 焼結密度 (%)	99.0	99.1	98.6
ペレット外観検査合格率 (%)	98.5	97.8	95.7
ペレット結晶粒径 (μm)	39	41	31

【0016】表1から明らかなように、比較例と比べて実施例1及び2は成形性及び焼結特性に優れ、かつ結晶粒径の大きなペレットが得られることが判った。

【0017】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、UF<sub>6</sub>ガスと水蒸気とを反応させてUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子を生成させ、このUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子が粒子形状を損なわない程度にUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>粒子にアンモニウム塩水溶液を噴霧しながら混合することにより粒子状のウラン酸アンモニウム塩を生成させ、生成したウラン酸アンモニウム塩の粒子を焙焼・還元してUO<sub>2</sub>粉末を生成させるようにしたから、成形性及び焼結特性に優れ、かつ結晶粒径の大きなペレットの製造に適したUO<sub>2</sub>粉末を得ることができる。特に粒子状のウラン酸アンモニウム塩は濾過による分離工程を必要とせずに生成するから、廃液が実質的に発生しない優れた特長がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するのに用いる装置の構成※

※図。

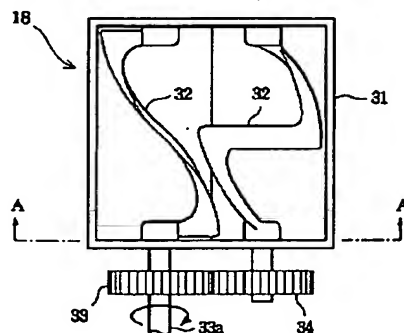
【図2】その混練機の平面図。

【図3】図2のA-A線断面図。

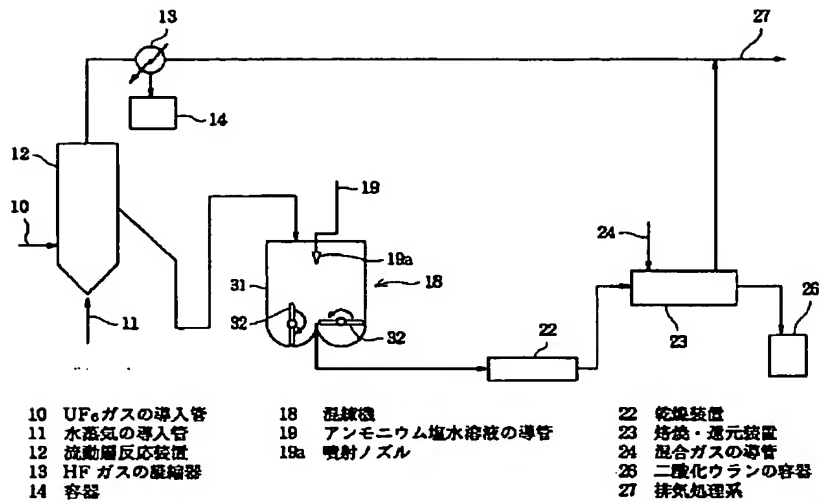
20 【符号の説明】

- 10 UF<sub>6</sub>ガスの導入管
- 11 水蒸気の導入管
- 12 流動層反応装置
- 13 HFガスの凝縮器
- 14 容器
- 18 混練機
- 19 アンモニウム塩水溶液の導管
- 19a 噴霧ノズル
- 22 乾燥装置
- 23 焙焼・還元装置
- 24 混合ガスの導管
- 26 二酸化ウランの容器
- 27 排気処理系

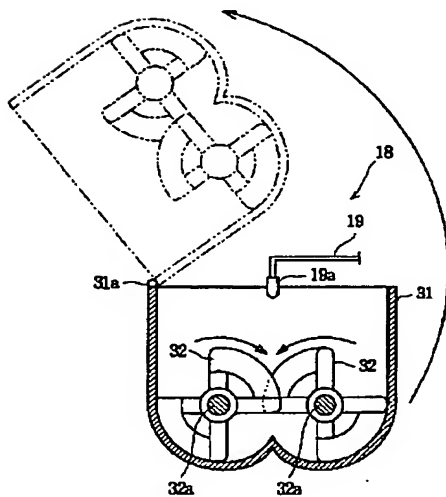
【図2】



【図1】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成7年2月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 ウラン酸アンモニウム塩が炭酸ウラニルアンモニウム、酢酸ウラニルアンモニウム、シュウ酸ウラニルアンモニウム及びコハク酸ウラニルアンモニウムからなる群から選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項1ないし3いづれか記載の六フッ化ウランを二酸化ウランに変換する方法。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 知彦

茨城県那珂郡那珂町大字向山字六人頭1002

番地の14 三菱マテリアル株式会社那珂エ  
ネルギー研究所内